

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(21) Numéro de dépôt: 86402101.9

(51) Int. Cl.⁴: **B 01 D 29/30**
B 01 D 13/00, C 10 G 31/09

(22) Date de dépôt: 24.09.86

(30) Priorité: 25.09.85 FR 8514193

(43) Date de publication de la demande:
01.04.87 Bulletin 87/14

(84) Etats contractants désignés:
AT BE DE GB IT NL

(71) Demandeur: **COMPAGNIE DE RAFFINAGE ET DE DISTRIBUTION TOTAL FRANCE: Société Anonyme dite 5, rue Michel Ange F-76781 Paris Cédex 16(FR)**

(72) Inventeur: **Sigaud, Jean-Bernard 18, Boulevard de la République F-92420 Vaucresson(FR)**

(72) Inventeur: **Rossarie, Jean 3, rue Marceau Flandre F-76600 Le Havre(FR)**

(74) Mandataire: **Jolly, Jean-Pierre et al, Cabinet BROT et JOLLY 83, rue d'Amsterdam F-75008 Paris(FR)**

(54) **Procédé de séparation de fines particules de catalyseur, d'une charge hydrocarbonée, par filtration au travers de barrières minérales et boucle de filtration.**

(57) L'invention concerne un procédé de séparation de fines particules de catalyseur, d'une charge hydrocarbonée, issue d'une unité de craquage catalytique (11) par filtration au travers de barrières minérales et boucle de filtration (15).

Ce procédé consiste à filtrer (17) ladite charge au travers de barrières minérales résistantes à la chaleur et d'une porosité adaptée au diamètre minimal des particules à retenir, porosité généralement comprise entre 0,1 et 100 µm.

Procédé de séparation de fines particules de catalyseur, d'une charge hydrocarbonée, par filtration au travers de barrières minérales et boucle de filtration.

5 L'invention concerne les techniques de séparation. Elle a trait plus spécifiquement à un procédé de séparation de fines particules de catalyseur, d'une charge hydrocarbonée issue d'une unité de craquage catalytique, ainsi qu'à une boucle de filtration, pour la mise en
10 oeuvre d'un tel procédé.

Par charge hydrocarbonée, on comprend dans la suite du présent mémoire, une charge composée principalement d'hydrocarbures, pouvant contenir outre des atomes de carbone et d'hydrogène, d'autres atomes tels que l'oxygène,
15 le soufre, etc. De telles charges peuvent être constituées notamment, mais non exclusivement, par des pétroles bruts ou des produits obtenus par raffinage du pétrole brut, comme par exemple le résidu dit slurry obtenu après craquage catalytique ainsi qu'il sera décrit ci-après,
20 sans que ce choix puisse constituer une quelconque limitation à la présente invention.

Le craquage catalytique est un procédé largement connu qui consiste à casser les molécules contenues dans une charge hydrocarbonée sous l'action de la chaleur,
25 en présence de catalyseurs, typiquement en lit fluidisé. Pour cette raison, le catalyseur est constitué de fines particules, dont la taille moyenne est d'environ 70 microns et dont une partie (les plus petites) se trouve entraînée avec les produits de la réaction, et se
30 concentre dans le résidu qui est soutiré au fond de la colonne de fractionnement.

Ce résidu est utilisé comme produit fluxant (base à faible viscosité) dans la fabrication des fiouls industriels.

35 La présence de fines particules de catalyseur, de taille généralement comprise entre 0 et 50 microns, et qui ne peuvent être éliminées par des moyens classiques

de filtration, a pour effet de rendre le produit impropre à certains usages (fioul marine par exemple) de provoquer des encrassements sévères de chaudières et des fours industriels par combinaison avec certains métaux lourds, tels que le vanadium contenus dans d'autres composants du fioul tels que les bases visqueuses du type résidu sous vide.

Le phénomène tend à s'aggraver du fait que la capacité de craquage catalytique augmente, et avec elle la production de slurry, alors que par ailleurs, la production de bases visqueuses diminue et que la concentration en métaux lourds de ces bases augmente.

Séparer les fines de catalyseur du résidu de craquage, devient donc une nécessité et divers procédés de séparation ont ainsi été testés puis proposés aux diverses raffineries.

Parmi les divers procédés de l'art antérieur, il convient de citer le procédé de séparation par hydrocyclo- ne et par électrophorèse, dit également procédé GULFTRONIC.

Mais ces procédés de par leur principe ne permettent de retirer qu'une partie des fines contenues dans le slurry, et leur coût augmente très rapidement dès que l'on recherche une efficacité élevée. De plus, l'évacuation des fines ainsi séparées nécessite un fluide extérieur, généralement la charge du craqueur elle-même, ce qui conduit à recycler les fines de catalyseur, au réacteur, et ainsi à alimenter le phénomène, sauf à rejeter cet effluent et subir une perte notable de valorisation du brut.

La Demanderesse a donc cherché à obtenir un procédé de séparation plus efficace, capable d'éliminer totalement les particules dont le diamètre était supérieur à un diamètre minimal dit de coupure, en les concentrant dans le slurry lui-même, ce qui permet de les évacuer hors du système, à moindre coût.

Pour cela, le procédé de séparation tel que décrit au préambule est remarquable en ce que l'on filtre la

charge hydrocarbonée au travers de barrières minérales de porosité adaptée au diamètre minimal des particules à retenir, généralement comprise entre 0,1 et 100 μ m.

5 Ces barrières actuellement disponibles sur le marché, se présentent sous la forme d'un tube cylindrique de diamètre intérieur variable, compris généralement entre 1 et 15 mm, d'une matière minérale, telle que de l'alumine ou du carbone, revêtue intérieurement d'une (ou plusieurs) couche(s) d'oxydes métalliques, et sont plus précisément
10 décrites dans la demande de brevet antérieure n° 80 11 442 déposée le 22 Mai 1980 en France au nom du COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE et de la COMPAGNIE FRANCAISE DE RAFFINAGE, dans leur application notamment à la régénération de l'huile usée.

15 De telles barrières sont commercialisées en France par la Société Française d'Eléments Catalytiques (dite SFEC) sous des références commerciales diverses, eu égard aux matières actives entrant dans la composition des couches intérieures ou de la couche support, et avec des
20 caractéristiques physiques précises relatives à leur porosité, leur tenue mécanique, etc...

Les diverses utilisations non évidentes qui en sont faites peuvent conduire à des demandes de brevet diverses, ainsi en est-il de la demande suscitée et de la présente
25 demande, compte-tenu du fait que la filtration de milieu aussi hétérogène qu'une charge pétrolière est très difficile, voire souvent irréalisable par des moyens conventionnels.

Selon une réalisation de la présente invention, une
30 boucle de filtration comporte en outre des moyens de mesure et de contrôle des débits, éventuellement des moyens de mesure et de contrôle de la vitesse de circulation du concentrat à l'intérieur de la boucle, et accessoirement des moyens de mesure de la température du
35 concentrat à l'intérieur de la boucle.

Selon une variante de réalisation, cette boucle est remarquable en ce qu'en outre le débit du filtrat

est contrôlé par une simple vanne, alors que le débit du concentrat est ajusté à une valeur de consigne déterminée, au moyen d'une vanne-proportionneuse.

5 La description qui va suivre en regard des dessins annexés, donnés à titre non limitatif, permettra de mieux comprendre comment l'invention se réalise, et ainsi de mieux en apprécier sa portée. Sur les dessins:

La figure 1 représente en coupe un module de filtration; et

10 La figure 2 représente schématiquement le procédé de filtration, appliqué à la séparation des fines de catalyseur du résidu de craquage catalytique (slurry).

On a représenté à la figure 1, un module de micro-filtration 1, constitué de plusieurs barrières minérales 15 2a, 2b, ..., montées en parallèles dans une calandre 3. Un cône de raccordement 4 relie la calandre 3 à la tuyauterie de circulation 5, par un assemblage vis-écrou. Le concentrat circulant dans la boucle, pénètre dans le module par la tuyauterie 5, circule à l'intérieur des 20 barrières 2, puis ressort ensuite par une tuyauterie, non représentée ici comme ne faisant pas à proprement parler partie de l'invention. Le filtrat est la fraction de la charge qui passe au travers des barrières 2, de l'intérieur vers l'extérieur, du fait de la différence de pression 25 qui règne entre ces deux zones qui peut atteindre et même dépasser une dizaine de bars. Pour assurer l'étanchéité entre, d'une part, la zone de haute pression constituée par la tuyauterie 5 et l'intérieur des barrières, et, d'autre part, la zone de basse pression constituée par l'intérieur des barrières, il est nécessaire 30 de prévoir des moyens d'étanchéité, sous la forme de joints toriques ou cylindriques 7, par exemple en viton ou graphite, selon la température du concentrat qui circule dans la boucle.

35 On a représenté à la figure 2 un schéma d'une installation de craquage catalytique, comportant une boucle de filtration selon la présente invention.

La référence 11 symbolise ainsi une colonne de fractionnement d'une unité de craquage catalytique.

Une telle colonne et plus généralement l'unité de craquage catalytique ainsi que ses conditions de fonctionnement ou de réglage ne seront pas décrits plus avant dans le présent mémoire comme ne faisant pas partie à proprement parler de la présente invention, et l'on pourra se référer plus utilement aux ouvrages de base en la matière, tels que le WUITHIER, Tome I, Chap. II. D'une telle colonne 11 est soutiré un résidu de craquage, qui est d'abord strippé à la vapeur dans une colonne 12, puis envoyé via la pompe de reprise 13 et la conduite d'amenée 14, vers la boucle de filtration 15, objet spécifique de l'invention.

Le résidu de soutirage (ou slurry) chargé de fines particules de catalyseur, comme expliqué ci-avant, est introduit par la conduite d'amenée 14, dans la boucle de filtration 15. Cette boucle se compose d'une pompe de circulation 16 d'un assemblage série-parallèle (par exemple quatre modules en série, de 250 barrières chacun, montés comme décrit à la figure précédente) de barrières 17, et d'une tuyauterie de circulation 18. Des conduites d'évacuation du filtrat 19 et du concentrat 20 sont également prévues, qui permettent de recueillir d'une part, une charge hydrocarbonée exempte de fines particules dans un bac de stockage 21, et d'autre part, d'évacuer le concentrat. Enfin, une telle boucle 15 est munie de moyens de mesure et de contrôle, tels qu'un contrôle de débit, référencé FC (pour "flow-control"), de température, référencés TC (pour "temperature-control"), et éventuellement un contrôle de vitesse de circulation, référencé SC (pour "speed-control"). En outre, il existe des liaisons au niveau des moyens de contrôle, entre la boucle de filtration et l'unité de craquage catalytique; ainsi, le contrôle du débit de filtrat est asservi à la mesure du niveau dans la colonne de strippage 12; de même, une recycle du filtrat vers la colonne de fractionnement

principale 11 est asservie à la mesure de la différence de pression (DPC) entre les deux zones haute et basse pression, de la boucle de filtration et de la sortie du filtrat. Enfin, le débit de concentrat est asservi au
5 débit de filtrat, de telle sorte que le rapport entre ces deux débits s'établisse à une valeur de consigne, au moyen d'une vanne-proportionneuse (FRRC).

Les barrières minérales, destinées à équiper une boucle de filtration, sont caractérisées par leurs
10 rayons de perméamétrie. Ces barrières sont disponibles dans le commerce pour des rayons de perméamétrie comprises, pour une première gamme, entre 2 et 100 nm (et dans ce cas, on parle alors d'ultrafiltration), et pour une seconde gamme, utilisée dans ce type particulier
15 d'application, entre 0,1 μm et 100 μm (et on parle alors de microfiltration).

Les impuretés, présentes dans la charge hydrocarbonée introduite dans la boucle de filtration, sont retenues par lesdites barrières, alors que la charge
20 elle-même, dans laquelle lesdites impuretés se trouvaient (en suspension ou en solution, selon les cas), filtre au travers des couches sensibles, constitutives de la paroi interne desdites barrières. Par conséquent, la concentration en impuretés augmente dans la boucle jusqu'à
25 atteindre un niveau d'équilibre, défini par les débits de soutirage du filtrat et du concentrat, ou même plus précisément par le rapport entre ces deux débits, dit taux de concentration qui est ajusté au moyen d'une vanne-proportionneuse montée sur la sortie du concentrat.
30 Il circule donc à l'intérieur de cette boucle du concentrat, que l'on soutire continûment de telle sorte que le flux entrant (charge hydrocarbonée, par exemple slurry) soit égal au flux sortant (filtrat et concentrat). Enfin, un tel système est autonettoyant, le concentrat circulant
35 dans la boucle étant animé d'une vitesse tangentielle importante (provoquée par la pompe de circulation), de telle sorte qu'il nettoie en permanence la surface de la

couche sensible intérieure des barrières, et entraîne avec lui toutes les impuretés qui n'ont pas pu passer au travers de cette (ou ces) couche(s). Ce nettoyage permanent n'altère pas, ou très peu, les couches sensibles, puisque les divers essais conduits par la Demanderesse, ont montré que les barrières avaient une durée de vie relativement longue, supérieure à une année. En cas de colmatage d'une barrière, ou de l'ensemble des barrières d'un module, par suite d'un incident ou de conditions opératoires inappropriées, il peut alors être nécessaire de procéder à une opération de décolmatage, et ceci peut se faire très facilement soit en exerçant une contrepression de l'extérieur vers l'intérieur des barrières, soit en faisant circuler le concentrat dans la boucle, sans soutirage, avec ou sans promoteurs de turbulence, soit encore en purgeant le circuit, et en y introduisant un fluide adéquat que l'on fait circuler. Ces fluides de décolmatage sont très divers, et dépendent généralement de la charge qui circule normalement dans les barrières: ce sont typiquement des solvants, et l'on citera pour exemple le diluant léger catalytique dans les cas d'utilisation d'une charge composée d'un slurry.

ESSAI EXPERIMENTAL

La Demanderesse a réalisé un essai, dans des conditions réelles de fonctionnement d'une telle boucle, sur le pilote de filtration qu'elle détient dans son Centre de Recherches, équipé de barrières adéquates.

Ce pilote est équipé d'un module de trois barrières représentant une surface filtrante de $0,066 \text{ m}^2$. Cet essai s'est poursuivi pendant 100 heures, après stabilisation du taux de concentration à 20, aux conditions opératoires suivantes :

température : 330°C

pression en sortie de barrières : 4,5 bars

vitesse linéaire : 5m/sec.

Les teneurs en fines de catalyseur (d'un diamètre moyen d'environ $20 \mu\text{m}$) des charges, filtrat et concentrat, sont

respectivement de 1500 ppm, inférieure à 50 ppm et 3%.
L'analyse de ces teneurs a eu lieu par filtration PCAS
118. Le rendement en filtrat est de l'ordre de 95%.

ESSAI INDUSTRIEL

- 5 Ces résultats ont été jugés suffisamment encourageants pour justifier la construction d'une boucle de démonstration, de caractère modulaire dans un site industriel de façon à permettre une extension et une maintenance aisée exploitée par la Demanderesse.
- 10 Il est évident de la description qui précède, que de nombreuses modifications ou variantes peuvent être imaginées par l'homme de l'art, sans pour cela sortir du cadre de la présente invention, tel que défini par les revendications ci-annexées. Notamment, un tel procédé
- 15 s'appliquera avec la même efficacité aux autres types de solides présents dans le slurry (coke, rouille,...) et ne dépendra que de la granulométrie de ceux-ci, eu égard à la porosité des barrières utilisées. Il pourra également s'appliquer à tout autre type de charge, en vue de
- 20 séparer la fraction solide (ou une grande partie de celle-ci) de la fraction liquide.

REVENDEICATIONS

1.- Procédé de séparation de fines particules de catalyseur, d'une charge hydrocarbonée issue d'une unité de craquage catalytique (11), caractérisée en ce
5 que l'on filtre ladite charge au travers de barrières minérales (1) résistantes à la chaleur et d'une porosité adaptée au diamètre minimal des particules à retenir, porosité généralement comprise entre 0,1 et 100 μ m.

2.- Procédé de séparation selon la revendication 1,
10 caractérisé en ce que l'on envoie ladite charge vers une boucle de filtration (15), comprenant un assemblage série-parallèle de barrières minérales à l'intérieur desquelles on fait circuler un concentrat, en ce que
15 l'on recueille un filtrat issu de ces barrières exempt de particules de diamètre supérieur audit diamètre minimal, et en ce que l'on évacue une partie dudit concentrat, riche en ces mêmes particules.

3.- Procédé de séparation selon la revendication 2, caractérisé en ce que l'on modifie le rapport entre le
20 débit du filtrat et celui du concentrat, en fonction des qualités de la charge disponible et du filtrat que l'on désire recueillir, par action sur une vanne-proportionneuse (FRRC).

4.- Procédé de séparation selon l'une des revendications 2 et 3, caractérisé en ce que l'on modifie la vitesse
25 de circulation du concentrat dans ladite boucle, par action sur une pompe de circulation (16).

5.- Boucle de filtration (15), pour la mise en oeuvre du procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisée en ce qu'elle comporte un assemblage série-
30 parallèle de barrières minérales (2), constituées d'un tube cylindrique d'une substance minérale recouverte intérieurement par une (ou des) couche(s) d'oxyde, de granulométrie appropriée, relié par une tuyauterie disposée sous la forme d'une boucle, à l'intérieur de laquelle
35 le peut circuler le concentrat, des moyens d'introduction dans ladite boucle de la charge sous la forme d'une

conduite d'amenée (14) et d'une pompe de charge (13) et des moyens d'évacuation du filtrat (19) et du concentrat (20).

5 6.- Boucle de filtration (15), selon la revendication
5, caractérisée en ce qu'elle comporte en outre des moyens
de mesure et de contrôle des débits éventuellement des
moyens de mesure et de contrôle de la vitesse de circu-
lation du concentrat à l'intérieur de la boucle, et
accessoirement des moyens de mesure de la température
10 du concentrat à l'intérieur de la boucle.

 7.- Boucle de filtration (15), selon la revendication
6, caractérisée en ce que le débit du filtrat est contrôlé
par une simple vanne, alors que le débit du concentrat
est ajusté à une valeur de consigne déterminée, au moyen
15 d'une vanne-proportionneuse.

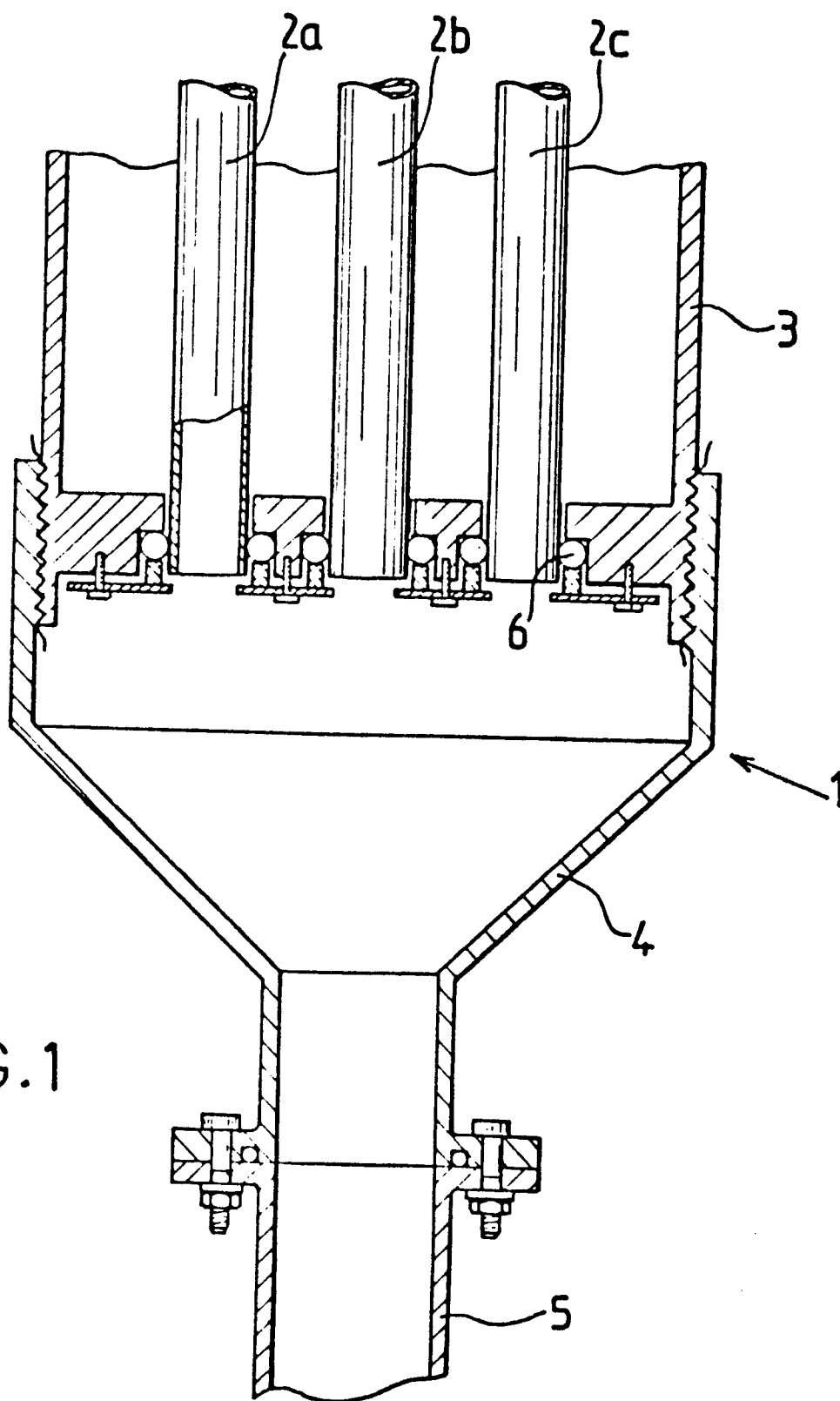


FIG. 1

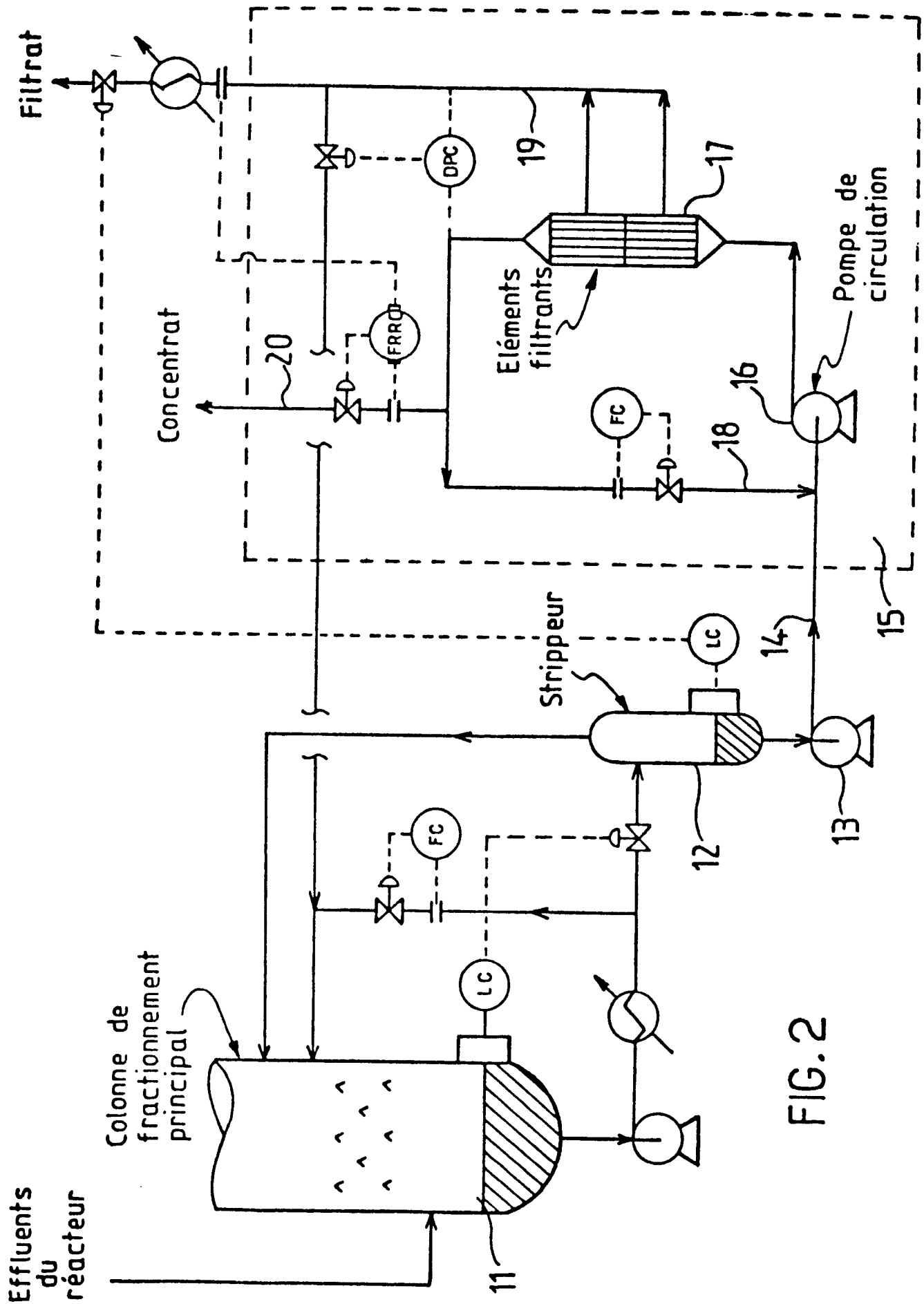


FIG. 2



DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int Cl 4)
Y	CH-A- 497 910 (TOSHIN SCIENCE CO.) * Colonne 4, ligne 15 - colonne 5, ligne 31; revendications; sous revendication 3; figure 4 *	1-5	B 01 D 29/30 B 01 D 13/00 C 10 G 31/09
Y	US-A-4 285 805 (A.F. STEGELMAN) * Figure 2; colonne 1, lignes 5-29; colonne 4, ligne 54 - colonne 5, ligne 51 *	1	
Y	US-A-4 372 859 (YOSHIKAZU SUGIMOTO et al.) * Résumé; figures 2,4-6; colonne 1, lignes 37-44; colonne 4, ligne 62 - colonne 5, ligne 38; colonne 6, ligne 27 - colonne 10, ligne 33; revendications 1,4,13,16,17,20 *	2-4	
A		1,5-7	B 01 D C 10 M C 10 G
Y	US-A-4 060 488 (FRED WAYNE HOOVER et al.) * Résumé; figures 1-4; colonne 2, lignes 2-10; colonne 2, lignes 39-63; colonne 4, ligne 32 - colonne 5, ligne 16; revendications 1,3-6 *	5	
Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 07-11-1986	Examineur VAN IDDEKINGE R.E.
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES			
X	particulièrement pertinent à lui seul		
Y	particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie		
A	arrière-plan technologique		
O	divulgation non-écrite		
P	document intercalaire		
T	théorie ou principe à la base de l'invention		
E	document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date		
D	cité dans la demande		
L	cité pour d'autres raisons		
&	membre de la même famille, document correspondant		



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

0216711

Numero de la demande

EP 86 40 2101

Page 2

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl. 4)
Categorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernee	
A	FR-A-2 228 518 (UNION CARBIDE) * Page 4, ligne 26 - page 5, ligne 5; page 5, ligne 25 - page 7, ligne 18; revendications 1,4-6; figures 1,2,7,8 *	5	
A	--- SCHIFF & HAFEN/KOMMANDOBRÜCKE, vol. 32, no. 9, septembre 1980, pages 229-233, Uetersen, DE; R. LENNARTZ: "Filtertechnische Aufbereitung von Schwerölen" * Page 233 *	1	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl. 4)
Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 07-11-1986	Examineur VAN IDDEKINGE R.E.
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES			
X	particulièrement pertinent à lui seul		
Y	particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie		
A	arrière-plan technologique		
O	divulgaration non-écrite		
P	document intercalaire		
T	théorie ou principe à la base de l'invention		
E	document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date		
D	cité dans la demande		
L	cité pour d'autres raisons		
&	membre de la même famille, document correspondant		